




METHOD FOR PRODUCING CELLULOSE CARBAMATE**Patent number:** WO0008060**Publication date:** 2000-02-17**Inventor:** NICLAS HANS-JOACHIM (DE); ELBE WERNER (DE);
WOLF REINHARD (DE); BRUECK MATTHIAS (DE);
ZIMMERMANN JOERG (DE)**Applicant:** NICLAS HANS JOACHIM (DE); ELBE WERNER (DE);
WOLF REINHARD (DE); BRUECK MATTHIAS (DE);
LURGI ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT (DE);
ZIMMERMANN JOERG (DE)**Classification:****- International:** C08B15/06**- european:** C08B15/04, C08B15/06**Application number:** WO1999EP05462 19990730**Priority number(s):** DE19981035688 19980807**Also published as:** EP1100831 (A1)
 DE19835688 (A1)
 EP1100831 (B1)**Cited documents:** EP0057105
 DE19628277
 DE19635246

Abstract not available for WO0008060

Abstract of correspondent: **DE19835688**

Disclosed is a method for producing cellulose carbamate by reacting cellulose with urea. The inventive method is characterized by a) activating or impregnating the cellulose by means of an optionally aqueous urea melt containing ammonia, b) by reacting the cellulose with the urea in an optionally aqueous urea melt at temperatures ranging from 100 DEG to 160 DEG C and by simultaneously removing the ammonia released during the reaction from the reaction mixture, using water as an entraining agent, and c) by separating, processing or purifying the raw product containing urea. The inventive method enables a homogeneous cellulose carbamate product with good technical utilization properties to be produced in a relatively simple manner without employing combustible organic solvents.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

| | | |
|--|---|--|
| (51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08B 15/06 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/08060 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. Februar 2000 (17.02.00) |
| (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP99/05462 (22) Internationales Anmeldedatum: 30. Juli 1999 (30.07.99) (30) Prioritätsdaten: 198 35 688.9 7. August 1998 (07.08.98) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): LURGI ZIMMER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; Borsigallee 1, D-60388 Frankfurt am Main (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ZIMMERMANN, Jörg [DE/DE]; Bensberger Strasse 309 a, D-51503 Rösrath (DE). NICLAS, Hans-Joachim [DE/DE]; Puderstrasse 20, D-12435 Berlin (DE). ELBE, Werner [DE/DE]; Schulstrasse 12, D-06901 Kemberg (DE). BRÜCK, Matthias [DE/DE]; In der Gartel 41, D-63517 Rodenbach (DE). WOLF, Reinhard [DE/DE]; Leipziger Strasse 2, D-63517 Rodenbach (DE). | (81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, PL, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> | |
| (54) Title: METHOD FOR PRODUCING CELLULOSE CARBAMATE (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON CELLULOSECARBAMAT (57) Abstract <p>Disclosed is a method for producing cellulose carbamate by reacting cellulose with urea. The inventive method is characterized by a) activating or impregnating the cellulose by means of an optionally aqueous urea melt containing ammonia, b) by reacting the cellulose with the urea in an optionally aqueous urea melt at temperatures ranging from 100° to 160° C and by simultaneously removing the ammonia released during the reaction from the reaction mixture, using water as an entraining agent, and c) by separating, processing or purifying the raw product containing urea. The inventive method enables a homogeneous cellulose carbamate product with good technical utilization properties to be produced in a relatively simple manner without employing combustible organic solvents.</p> (57) Zusammenfassung <p>Es wird ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbamat durch Umsetzung von Cellulose mit Harnstoff beschrieben, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß man a) die Cellulose mit Hilfe einer Ammoniak enthaltenden ggf. wäßrigen Harnstoffschmelze aktiviert bzw. imprägniert, b) die Umsetzung der Cellulose mit Harnstoff in einer ggf. wäßrigen Harnstoffschmelze bei Temperaturen von 100 bis 160 °C vornimmt und gleichzeitig das bei der Umsetzung entstehende Ammoniak mit Hilfe von Wasser als Schleppmittel aus dem Reaktionsgemisch entfernt und c) das harnstoffhaltige Rohprodukt abtrennt und aufarbeitet bzw. reinigt. Auf diese Weise kann mit geringem verfahrenstechnischen Aufwand und ohne die Verwendung von brennbaren organischen Lösemitteln ein einheitliches Cellulosecarbamate-Produkt mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften gewonnen werden.</p> | | |

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

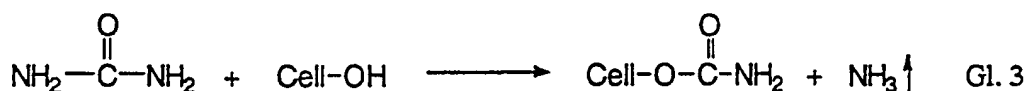
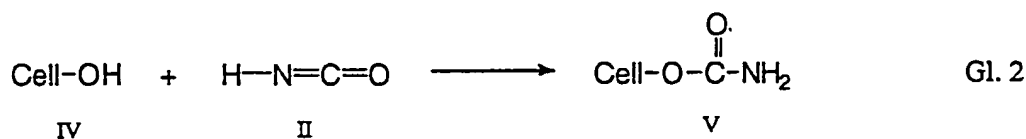
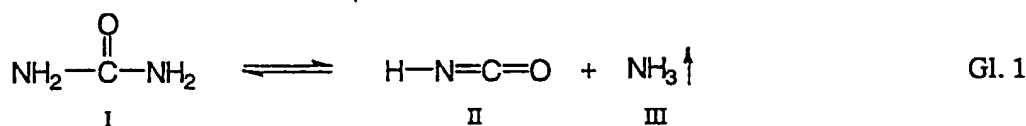
| | | | | | | | |
|----|------------------------------|----|-----------------------------|----|-----------------------------|----|------------------------|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidshan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | | Republik Mazedonien | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | ML | Mali | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MN | Mongolei | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MR | Mauretanien | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MW | Malawi | US | Vereinigte Staaten von |
| CA | Kanada | IT | Italien | MX | Mexiko | | Amerika |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CM | Kamerun | | Korea | PL | Polen | | |
| CN | China | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CU | Kuba | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CZ | Tschechische Republik | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| DE | Deutschland | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DK | Dänemark | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| EE | Estland | LR | Liberia | SG | Singapur | | |

Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbammat

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbammat, das vor allem zur Herstellung von Fasern, Fäden oder Folien aus Cellulosecarbammat oder daraus regenerierter Cellulose eingesetzt werden kann. Das nach diesem Verfahren hergestellte Cellulosecarbammat kann weiterhin als aktivierte Cellulose, z. B. für Veresterungs- und Veretherungsreaktionen von Cellulose, verwendet werden.

Grundlage der Bildung von Cellulosecarbammat aus der Umsetzung von Cellulose mit Harnstoff ist die thermische Spaltung von Harnstoff (I) in Isocyansäure (II) und Ammoniak (III) (Gleichung 1). Die instabile Isocyansäure stellt den eigentlichen Reaktionspartner der Cellulose dar. Isocyansäure reagiert mit den Alkoholgruppen der Cellulose (IV) unter Ausbildung von Carbamatgruppen, dargestellt als Cellulosecarbammat (V) (Gleichung 2). Gleichung 3 beschreibt den Bruttoreaktionsverlauf.



Neben der Reaktion der Isocyansäure mit der Cellulose zu Cellulosecarbammat kommt es durch Reaktion von Isocyansäure mit dem im Überschuß vorliegenden Harnstoff zur unerwünschten Biuret-Bildung (VI) (Gleichung 4).



Bekannt ist die Herstellung von Celluloseregenerat-Produkten nach dem Xanthogenatverfahren, welches aber aufgrund seiner aufwendigen Verfahrensstufen und der Verwendung giftiger und

feuergefährlicher Chemikalien gravierende Nachteile aufweist. Das Verfahren wird in "Chemiefasern nach dem Viskoseverfahren, K. Götze, Springer-Verlag, 1967" beschrieben. Von besonderem Nachteil ist hier die Verwendung insbesondere von Schwefelkohlenstoff (CS_2) und die Bildung von Schwefelwasserstoff (H_2S).

Bekannt ist auch die Herstellung in verdünnter Natronlauge löslicher Cellulose durch Umsetzung von Cellulose mit Harnstoff. Aus der EP-A 57 105 ist ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbamat bekannt, welches auf der Imprägnierung der Cellulose mit Harnstoff in flüssigem Ammoniak basiert. Das Ammoniak dient gleichzeitig als Aktivierungsmittel, welches die kristallinen Strukturen der Cellulose in der Art aufweitet, daß in diesen eine genügend hohe Harnstoffkonzentration vorliegt und die dort befindlichen Hydroxyl-Gruppen der Cellulose in etwa gleich hohe Reaktivität wie die in den amorphen Bereichen der Cellulose vorliegenden Hydroxyl-Gruppen aufweisen. Nach Abdampfen des Ammoniaks wird die so behandelte Cellulose bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes von Harnstoff in einem Trockenschrank zu Cellulosecarbamat umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wird zur Abtrennung des überschüssigen Harnstoffs und der gebildeten Nebenprodukte mit Wasser und Methanol gewaschen. Nachteilig ist zum einen die kostenintensive Verwendung von flüssigem Ammoniak bei tiefen Temperaturen (unter -33°C). Zum anderen führt die schlechte Wärmeleitfähigkeit der Cellulose dazu, daß eine homogene Temperaturführung innerhalb der mit Harnstoff imprägnierten Cellulose nicht gewährleistet werden kann. Die damit verbundene Inhomogenität der Substituentenverteilung der Carbamat-Gruppen über die Polymerkette der Cellulose führt zu uneinheitlichen und großtechnisch nicht verwertbaren Produkteigenschaften.

Das in der EP-A 178 292 beschriebene Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß Cellulose mit Natronlauge getränkt, die Natronlauge anschließend durch Waschen mit harnstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und Harnstoff somit in die Cellulose eingetragen wird. Nach anschließender Trocknung wird die mit Harnstoff imprägnierte Cellulose im Trockenschrank bei Temperaturen, die mindestens oberhalb des Schmelzpunktes von Harnstoff liegen, über mehrere Stunden erhitzt und anschließend mit Wasser gewaschen. Nachteilig bei diesem Verfahren ist die Verwendung großer Mengen Natronlauge, die nicht vollständig aus der Cellulose ausgewaschen werden kann. Weiterhin ist im Waschwasser des Rohproduktes, welches große Mengen Harnstoff und Nebenprodukte wie Biuret enthält, Natrium nur schwer zu entfernen. Eine Aufarbeitung gestaltet sich schwierig und somit kostenintensiv. Zusätzlich treten für die Umsetzung im Wärmeschrank alle Nachteile auf, die obenstehend für EP-A 57 105 beschrieben wurden.

Ein ähnliches Verfahren ist aus der DE-OS 196 35 707 bekannt. Cellulose wird in Alkali- oder Erdalkalilaugen suspendiert, die Suspension wird abgepreßt und mit Alkohol gewaschen. Die feuchte Cellulose wird anschließend entweder direkt mit Harnstoff zu Cellulosecarbamat oder zuerst mit Essigsäureanhydrid zu einem Celluloseester und erst anschließend an den Veresterungsschritt mit Harnstoff bei Temperaturen von 135 bis 150 °C zu Cellulosecarbamat umgesetzt. Nachteilig ist wiederum die Verwendung von Alkali- oder Erdalkalilauge mit den oben beschriebenen Schwierigkeiten. Die vorgeschaltete Umsetzung der Cellulose mit Essigsäureanhydrid macht die großtechnische Herstellung von Cellulosecarbamat um einen weiteren Verfahrensschritt komplizierter, da zusätzliche Reinigungsstufen zur Entfernung der Essigsäure benötigt werden.

Die Umsetzung von Cellulose mit Harnstoff in Xylol wird in der EP-A 97 685 empfohlen. Dabei wird der Harnstoff in körniger Form zu einer heterogenen Reaktionsmischung Xylol/Cellulose gegeben. Da Harnstoff in Xylol sehr schlecht löslich ist, werden lange und kostenintensive Reaktionszeiten benötigt. Weiterhin führt die Reaktion zu inhomogenen Produkten, da vornehmlich die amorphen Bereiche der Cellulose mit Harnstoff reagieren, da die kristallinen Bereiche für den zur Reaktion benötigten Harnstoff nicht zugänglich sind.

In der DE-OS 42 42 437 wird die Reaktion von Harnstoff mit Cellulose in einem organischen Reaktionsträger beschrieben. Als Reaktionsträger wird z. B. Toluol verwendet. Zur Imprägnierung der Cellulose mit Harnstoff wird diese bei 50 °C mit einer wäßrigen Harnstofflösung versetzt. Nach Abpressen der überschüssigen Harnstofflösung wird der Wasseranteil gegen den organischen Reaktionsträger durch azeotrope Destillation ausgetauscht und die mit Harnstoff imprägnierte Cellulose über mehrere Stunden bei der Siedetemperatur des Reaktionsträgers zu Carbamatcellulose umgesetzt. Der Reaktionsträger wird, nach Abfiltration des Rohproduktes, gegen eine wäßrige Harnstofflösung, wiederum durch azeotrope Destillation, ausgetauscht. Das gebildete Cellulosecarbamat wird von der Harnstofflösung durch Filtration getrennt und mit Wasser gewaschen. Von Nachteil bei diesem Verfahren ist zum einen die Verwendung eines brennbaren organischen Lösemittels als Reaktionsträger. Zudem werden in diesem Verfahren zweimal unter hohem energetischen Aufwand Wasser und Reaktionsträger gegeneinander ausgetauscht, was zu beträchtlichen Investitions- und Betriebskosten einer solchen Anlage führt.

Außerdem wird das entsprechende Verfahren bei solchen Reaktionsbedingungen durchgeführt, die eine Biuretbildung begünstigen. Das bei Temperaturen oberhalb des Siedepunktes von z. B. Toluol in diesem praktisch unlösliche Ammoniak wird direkt aus dem Reaktionsraum abgeführt,

das chemische Gleichgewicht somit in Richtung der Reaktionsprodukte verlagert. Bei einer nach diesem Verfahren durchgeführten Herstellung von Cellulosecarbamat fällt je nach Einsatzmenge an Harnstoff eine nicht unerhebliche Menge an Biuret an, welches weder sinnvoll aufgearbeitet noch in den Reaktionskreislauf zurückgeführt werden kann.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbamat aus Cellulose und Harnstoff zu entwickeln, welches die genannten Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist, sondern auch ohne die Verwendung von brennbaren organischen Lösemitteln und mit geringem verfahrenstechnischem Aufwand zu einem einheitlichen Produkt mit guten anwendungstechnischen Eigenschaften führt.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man

- a) die Cellulose mit Hilfe einer Ammoniak enthaltenden ggf. wäßrigen Harnstoffschmelze aktiviert bzw. imprägniert,
- b) die Umsetzung der Cellulose mit Harnstoff in einer ggf. wäßrigen Harnstoffschmelze bei Temperaturen von 100 bis 160 °C vornimmt und gleichzeitig das bei der Umsetzung entstehende Ammoniak mit Hilfe von Wasser als Schleppmittel aus dem Reaktionsgemisch entfernt und
- c) das harnstoffhaltige Rohprodukt abtrennt und aufarbeitet bzw. reinigt.

Es hat sich hierbei überraschenderweise gezeigt, daß man die gleichzeitige Aktivierung und Imprägnierung der Cellulose mit einer Ammoniak enthaltenden Harnstoffschmelze und die Umsetzung der Cellulose auch ohne Zuhilfenahme von organischen Lösemitteln problemlos bewerkstelligen kann. Außerdem führt das erfindungsgemäße Verfahren zu einem einheitlichen Produkt bzgl. der Substituentenverteilung mit guten Löse- bzw. Filtriereigenschaften, was ebenfalls nicht vorhersehbar war.

Das Verfahren entsprechend der vorliegenden Erfindung umfaßt mindestens drei Stufen. In der ersten Stufe a) wird die Cellulose bei Temperaturen zwischen 80 und 160 °C aktiviert und gleichzeitig imprägniert. Die Cellulose mit unterschiedlicher Herkunft und Vorbehandlung weist bekanntermaßen Kristallinitätsgrade von 40 bis 70 % auf, wobei in den kristallinen Bereichen die Diffusion von Lösemitteln und Reaktionspartnern verglichen mit den amorphen Bereichen stark herabgesetzt ist. Dies hat zur Folge, daß Reaktionen der Cellulose in der Regel zu heterogenen

Produkten führen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die amorphen Bereiche höhere Umsetzungsgrade aufweisen als die kristallinen, weniger zugänglichen Bereiche. Homogene Reaktionsprodukte können somit nur erzielt werden, wenn die Reaktivitäten in amorphen und kristallinen Bereichen vor der Reaktion angeglichen werden, was mit der sog. Aktivierung erreicht wird. Diese Aktivierung ist deshalb besonders wichtig, weil eine homogene Verteilung über kristalline und amorphe Bereiche sowie eine homogene Substituentenverteilung über die Polymerkette wesentliche Qualitätsparameter der Carbamatcellulose für deren Verwendung, z. B. als Faserrohstoff, darstellen.

Es ist als erfindungswesentlich anzusehen, daß die Cellulose in Stufe a) mit einer Ammoniak enthaltenden Harnstoffschmelze aktiviert wird, wobei eine wasserfreie oder wasserhaltige Harnstoffschmelze gleichermaßen geeignet ist. Der Wassergehalt der Harnstoffschmelze kann hierbei zwischen 0 und 15 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,5 und 5,0 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Harnstoffmenge liegen. Durch die in Gleichung (1) beschriebene Reaktion bildet sich in der Harnstoffschmelze eine druck- und temperaturabhängige Ammoniakkonzentration, die für eine Aktivierung der kristallinen Bereiche der Cellulose ausreichend ist. Auf eine Zugabe von zusätzlichem Ammoniak in gasförmiger Form oder als Ammoniakwasser zur Harnstoffschmelze kann beim erfindungsgemäßen Verfahren verzichtet werden, wenn die vorhandene Ammoniakkonzentration in der Harnstoffschmelze für eine Aktivierung ausreichend ist. Dies ist z. B. dann der Fall, wenn die zur Aktivierung von Cellulose verwendete Harnstoffschmelze über einen Zeitraum von wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden bei Temperaturen oberhalb 133 °C gehalten wurde. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird der Harnstoff mit einer Schnellschmelzeinrichtung bei ca. 140 °C aufgeschmolzen und in den auf 140 °C temperierten Reaktionsbehälter gepumpt. Der Harnstoff kann aber auch als Feststoff, bspw. in kristalliner, prillierter oder granulierter Form, direkt in den Reaktionsbehälter eingebracht werden und in diesem aufgeschmolzen werden. Desweiteren kann der Harnstoff auch als konzentrierte wäßrige Lösung in den Reaktionsbehälter eingebracht werden. In diesem Fall wird der Reaktionsbehälter auf eine bevorzugte Temperatur von ca. 100 °C temperiert.

In diese Harnstoffschmelze, die Harnstoff, Ammoniak und ggf. Wasser enthält, wird die Cellulose in zerfaserter Form oder als Flockenzellstoff feucht oder trocken eingetragen. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird die trockene bzw. feuchte Cellulose über eine Dosierstrecke direkt in die ggf. wäßrige Harnstoffschmelze eingebracht und durch Kneten oder Rühren vollständig mit Harnstoff benetzt bzw. in der wasserhaltigen Schmelze imprägniert. Die Cellulose, die vorzugsweise einen Polymerisationsgrad (DP) von 120 bis 2 000, insbesondere 200 bis 600, aufweist, wird vorzugsweise bei Temperaturen von 25 bis 160 °C und insbesondere bei

Temperaturen um 135 °C in die Harnstoffschmelze eingearbeitet. Die erfindungsgemäße Aktivierung bzw. Imprägnierung der Cellulose in der Harnstoffschmelze erstreckt sich in der Regel über einen Zeitraum von 10 Minuten bis ca. 5 Stunden.

Die Umsetzung der Cellulose zu Cellulosecarbamat in Stufe b) wird bei Temperaturen zwischen 100 und 160 °C, vorzugsweise zwischen 130 und 150 °C, vorgenommen.

Da Stufe b) ebenfalls in einer ggf. wäßrigen Harnstoffschmelze durchgeführt wird, kann man die Stufen a) und b) des erfindungsgemäßen Verfahrens in einer Art Eintopfreaktion zusammenfassen. Die Harnstoffschmelze dient hierbei nicht nur als Reaktionspartner der Cellulose, sondern gleichermaßen als Wärmeübertrager, welcher den schlechten Wärmeübergang der Cellulose ausgleicht. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird in den Stufen a) und b) mit einer 3- bis 50-fachen Menge Harnstoff, insbesondere einer 10- bis 25-fachen Menge, bezogen auf die Trockenmasse der Cellulose gearbeitet. Als besonders bevorzugt ist ein 15-facher Harnstoffüberschuß anzusehen, wobei die relativ große Menge an Harnstoff die bereits beschriebenen Wärmeübertragungseigenschaften übernimmt. Außerdem weist die Cellulose in den angegebenen Verhältnissen in der Harnstoffschmelze eine sehr gute Rühr- und Pumpfähigkeit auf.

Es ist als erfindungswesentlich anzusehen, daß das in Reaktionsstufe b) entstehende Ammoniak mit Hilfe von Wasser als Schleppmittel aus dem Reaktionsgemisch entfernt wird. Die Entfernung des Ammoniaks aus dem Reaktionsgemisch ist für den Fortgang der Umsetzung von Cellulose mit Harnstoff zu Cellulosecarbamat eine wesentliche Voraussetzung. Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird das sich im Reaktionsraum und im Reaktionsgemisch befindliche Ammoniak durch kontinuierliches Zudosieren von Wasser in das Reaktionsgemisch in der Weise entfernt, daß das abdestillierende Wasser als Schleppmittel für das Ammoniak fungiert. Diese Verfahrensvariante ist für den Durchschnittsfachmann insofern überraschend, da nach heutigem Wissensstand das Vorhandensein von Wasser einer Umsetzung von Cellulose mit Harnstoff zu Cellulosecarbamat entgegensteht. Die Menge des zudosierten Wassers richtet sich nach der sich einstellenden Gleichgewichtstemperatur im Reaktionsbehälter. Vorzugsweise wird soviel Wasser zudosiert, daß die Verdampfungsenthalpie des zugeführten Wassers die Reaktionstemperatur um 1 bis 20 °C, insbesondere um 5 bis 10 °C, erniedrigt. Für die Reaktionsstufe b) des erfindungsgemäßen Verfahrens werden je nach gewünschtem Substitutionsgrad bzw. Einbau von Carbamatstickstoff Reaktionszeiten von wenigen Minuten bis zu mehreren Stunden benötigt. Vorzugsweise betragen die Reaktionszeiten 0,5 bis 6 Stunden, insbesondere 1,0 bis 1,5 Stunden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich bspw. in einem Rührkessel als auch diskontinuierlich, wie z. B. in einem Knetreaktor (z. B. Discotherm B Conti der Fa. List, Schweiz), durchgeführt werden.

Der Abbruch der Reaktionsstufe b) erfolgt vorzugsweise durch Zugabe von Wasser, welches z. B. über eine Pumpe dem Reaktionsgefäß zudosiert wird. Anschließend wird das harnstoffhaltige Rohprodukt in Stufe c) abgetrennt und aufgearbeitet bzw. gereinigt.

In einem kontinuierlichen Verfahren (Knetreaktor) erfolgt die Abtrennung der zähflüssigen Reaktionsmasse vorzugsweise mit Hilfe einer Schnecke bzw. Pumpe, die bspw. in eine Waschstufe (z. B. Schubzentrifuge) überführt wird. Anschließend kann das Rohprodukt, vorzugsweise durch Waschen mit Wasser, gereinigt werden. Dies kann bspw. dadurch erfolgen, daß das Rohprodukt eine Waschzone durchläuft, in der es z. B. auf einem Bandfilter im Gegenstrom-Verfahren mit Frischwasser von restlichem Harnstoff und Nebenprodukten befreit wird. Das erfindungsgemäß erhaltene Cellulosecarbamat kann dann entweder direkt weiterverarbeitet oder einer nachfolgenden Trocknung unterzogen werden.

Die besonderen Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens bestehen darin, daß die für die Umsetzung benötigte Energie über die Harnstoffschmelze in das Reaktionssystem eingebracht wird. Die große Wärmekapazität des Harnstoffs ermöglicht hierbei eine genaue Temperaturführung, die für die großtechnische Herstellung eines einheitlichen Produktes Grundvoraussetzung ist. Dies stellt einen wesentlichen Vorteil gegenüber den bereits bekannten Verfahren dar, bei denen der Wärmeeintrag entweder über Luft (Trockenschrank) oder über organische Reaktionsträger bewerkstelligt wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt weiterhin den Vorteil, daß Harnstoff ungiftig und nicht brennbar ist. Das entstehende Ammoniak kann leicht aus der Gasphase in ein Waschsystem aufgenommen und als Ammoniakwasser weiterverwertet werden. Überschüssiger Harnstoff kann aus dem Waschwasser durch Eindampfen zurückgewonnen und auf diese Weise wiederverwertet werden.

Da das erfindungsgemäße Verfahren außerdem mit geringem verfahrenstechnischen Aufwand und ohne die Verwendung von organischen Lösemitteln zu einem einheitlichen Produkt führt, eignet es sich in hervorragender Weise für die großtechnische Herstellung von Cellulosecarbamat.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Beispiele

Beispiel 1

In einem Rührbehälter werden bei 150 °C 200 g Harnstoff als Schmelze vorgelegt. Diese Schmelze wird über einen Zeitraum von 15 Minuten bei dieser Temperatur unter Rühren belassen. Dazu werden 30 g trockene, nicht aktivierte Cellulose mit einem DP von 350 gegeben. Die vorliegende Reaktionsmischung wird 90 Minuten bei 150 °C gerührt, während dieser Zeit werden insgesamt 100 ml Wasser über einen Tropftrichter zudosiert. Das Wasser wird zusammen mit dem Ammoniak im Verlauf der Reaktion über eine Destillationsbrücke kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Nach den 90 Minuten wird die Cellulose durch Zugabe von auf 80 °C temperiertem Wasser in diesem suspendiert und weitere 5 Minuten unter Rühren im Reaktionsbehälter belassen. Das Rohprodukt wird anschließend abfiltriert und mehrfach in kleinen Portionen mit insgesamt 3 l warmem Wasser gewaschen. Nach der Trocknung bei 40 °C erhält man ein Produkt mit einem Stickstoffgehalt von 2,20 % und einem DP von 320. Das Produkt ist in 10 %iger Natronlauge bei -5 °C zu einem Anteil von 8,5 Gew.-% löslich.

Beispiel 2 (Vergleich)

Es wird entsprechend Beispiel 1 verfahren, auf das Zudosieren von Wasser und Entfernen des Ammoniaks im Laufe der Reaktion wird verzichtet. Man erhält ein Cellulosecarbamit mit einem Stickstoffgehalt von 0,65 % und einem DP von 324. Das Produkt ist in 10 %iger Natronlauge bei -5 °C nicht löslich.

Beispiel 3

In einem offenen Laborknetter werden bei 150 °C 100 g Harnstoff als Schmelze vorgelegt. Die Schmelze wird über einen Zeitraum von 60 Minuten bei 150 °C im Knetter belassen. Zu dieser Schmelze werden daraufhin 100 g feuchte Cellulose (50 Gew.-% Wassergehalt) mit einem DP von 350 gegeben. Die Schmelze kühlt unter Abdampfen von Wasser auf ca. 100 °C ab. Nach Abdampfen des Wassers steigt die Temperatur der Reaktionsmischung wieder auf 150 °C an. Bei Erreichen der 150 °C wird gerade soviel Wasser zudosiert, daß die Temperatur im Knetter bei 145 °C stabil bleibt. Nach 90 Minuten Reaktionszeit wird wie unter Beispiel 1 und 2 aufgearbeitet. Man erhält ein Cellulosecarbamit mit einem Stickstoffgehalt von 3,05 % und einem DP von 318, welches in 10 %iger Natronlauge bei -5 °C bis zu einem Anteil von 9,0 Gew.-% löslich ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Cellulosecarbamat durch Umsetzung von Cellulose mit Harnstoff, dadurch gekennzeichnet, daß man
 - a) die Cellulose mit Hilfe einer Ammoniak enthaltenden ggf. wäßrigen Harnstoffschmelze aktiviert bzw. imprägniert,
 - b) die Umsetzung der Cellulose mit Harnstoff in einer ggf. wäßrigen Harnstoffschmelze bei Temperaturen von 100 bis 160 °C vornimmt und gleichzeitig das bei der Umsetzung entstehende Ammoniak mit Hilfe von Wasser als Schleppmittel aus dem Reaktionsgemisch entfernt und
 - c) das harnstoffhaltige Rohprodukt abtrennt und aufarbeitet bzw. reinigt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Cellulose mit einem Polymerisationsgrad von 120 bis 2 000, vorzugsweise von 200 bis 600, einsetzt.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur in Stufe a) zwischen 80 und 160 °C liegt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man in den Stufen a) und b) eine 3- bis 50-fache Menge Harnstoff, bevorzugt eine 10- bis 25-fache Menge, bezogen auf die Trockenmasse der Cellulose einsetzt.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Wassergehalt der Harnstoffschmelze in den Stufen a) und b) zwischen 0 und 15 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,5 und 5,0 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte Harnstoffmenge liegt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungszeit in Stufe a) 10 Minuten bis 5 Stunden beträgt.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Stufen a) und b) in einer Art Eintopfreaktion durchführt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktionstemperatur in Stufe b) auf 130 bis 150 °C einstellt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Stufe b) innerhalb eines Zeitraums von 0,5 bis 6,0 Stunden, bevorzugt innerhalb von 1,0 bis 1,5 Stunden, durchgeführt wird.
10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man das in Stufe b) entstehende Ammoniak durch kontinuierliches Zudosieren und Abdestillieren von Wasser aus dem Reaktionsgemisch entfernt.
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur über die Zudosierung des Wassers gesteuert wird.
12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß die Verdampfungsenthalpie des zudosierten Wassers die Reaktionstemperatur um 1 bis 20 °C, vorzugsweise 5 bis 10 °C, erniedrigt.
13. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung diskontinuierlich in einem Rührkessel vornimmt.
14. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung kontinuierlich in einem Knetreaktor durchführt.
15. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß Stufe b) durch die Zugabe von Wasser abgebrochen wird.
16. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das Rohprodukt in Stufe c) durch Waschen mit Wasser gereinigt wird.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 95/05462A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08B15/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | EP 0 057 105 A (NESTE OY) 4 August 1982 (1982-08-04) cited in the application claims 1-8 --- | 1 |
| A | DE 196 28 277 A (RHODIA AG RHONE POULENC) 15 January 1998 (1998-01-15) claim 1 --- | 1 |
| A | DE 196 35 246 A (INST WLOKIEN CHEM ;ZAKLADY CHEMICZNE VISCOPLAST S (PL)) 6 March 1997 (1997-03-06) claim 1 ----- | 1-16 |

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 October 1999

Date of mailing of the international search report

02/11/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoffmann, K

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

on patent family members

Internat. Classification No.

PCT/EP 97/05462

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| EP 0057105 A | 04-08-1982 | FI 62318 B | 31-08-1982 |
| | | AT 16937 T | 15-12-1985 |
| | | BR 8200431 A | 30-11-1982 |
| | | CA 1177073 A | 30-10-1984 |
| | | DD 201908 A | 17-08-1983 |
| | | ES 509070 A | 01-01-1983 |
| | | JP 1451697 C | 25-07-1988 |
| | | JP 57143301 A | 04-09-1982 |
| | | JP 62058601 B | 07-12-1987 |
| | | SU 1306478 A | 23-04-1987 |
| | | US 4404369 A | 13-09-1983 |
| DE 19628277 A | 15-01-1998 | AU 3443497 A | 09-02-1998 |
| | | CZ 9900041 A | 12-05-1999 |
| | | WO 9802464 A | 22-01-1998 |
| | | EP 0910585 A | 28-04-1999 |
| | | PL 331046 A | 21-06-1999 |
| DE 19635246 A | 06-03-1997 | PL 310288 A | 17-03-1997 |
| | | FI 963466 A | 05-03-1997 |
| | | SK 111796 A | 07-05-1997 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationale Patentzeichen

PCT/EP 05462

A. KLASSTIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C08B15/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | EP 0 057 105 A (NESTE OY) 4. August 1982 (1982-08-04) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-8 | 1 |
| A | DE 196 28 277 A (RHODIA AG RHONE POULENC) 15. Januar 1998 (1998-01-15) Anspruch 1 | 1 |
| A | DE 196 35 246 A (INST WLOKIEK CHEM ; ZAKLADY CHEMICZNE VISCOPLAST S (PL)) 6. März 1997 (1997-03-06) Anspruch 1 | 1-16 |

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindeterischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. Oktober 1999

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/11/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoffmann, K

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung: [REDACTED] zur selben Patentfamilie gehören

Intern [REDACTED] anzeichen

PCT/EP [REDACTED]/05462

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| EP 0057105 A | 04-08-1982 | FI 62318 B | 31-08-1982 |
| | | AT 16937 T | 15-12-1985 |
| | | BR 8200431 A | 30-11-1982 |
| | | CA 1177073 A | 30-10-1984 |
| | | DD 201908 A | 17-08-1983 |
| | | ES 509070 A | 01-01-1983 |
| | | JP 1451697 C | 25-07-1988 |
| | | JP 57143301 A | 04-09-1982 |
| | | JP 62058601 B | 07-12-1987 |
| | | SU 1306478 A | 23-04-1987 |
| | | US 4404369 A | 13-09-1983 |
| DE 19628277 A | 15-01-1998 | AU 3443497 A | 09-02-1998 |
| | | CZ 9900041 A | 12-05-1999 |
| | | WO 9802464 A | 22-01-1998 |
| | | EP 0910585 A | 28-04-1999 |
| | | PL 331046 A | 21-06-1999 |
| DE 19635246 A | 06-03-1997 | PL 310288 A | 17-03-1997 |
| | | FI 963466 A | 05-03-1997 |
| | | SK 111796 A | 07-05-1997 |